

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-220346

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/36

G 9042-4D

B 0 1 J 23/26

A 8017-4G

23/34

A 8017-4G

23/42

A 8017-4G

23/44

A 8017-4G

審査請求 未請求 請求項の数2(全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-239397

(22)出願日 平成4年(1992)9月8日

(31)優先権主張番号 特願平3-334869

(32)優先日 平3(1991)12月18日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 石橋 充

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会

社東芝総合研究所内

(72)発明者 島田 秀樹

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会

社東芝総合研究所内

(72)発明者 早田 輝信

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会

社東芝総合研究所内

(74)代理人 弁理士 三好 秀和 (外1名)

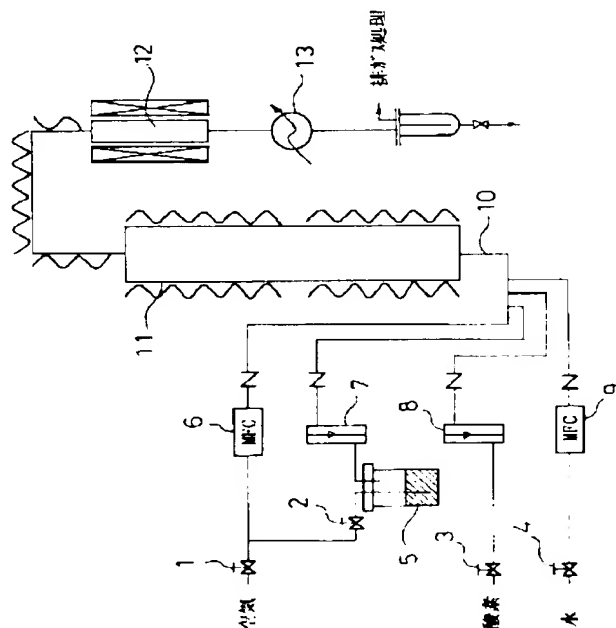
(54)【発明の名称】 有機系ハロゲン化合物の分解方法

(57)【要約】

【目的】 有機系ハロゲン化合物を効率的に分解し、無害化し得る有機系ハロゲン化合物の分解方法を提供することを目的とする。

【構成】 ガス化した有機系ハロゲン化合物を空気雰囲気下にて、水蒸気を添加し、固体酸触媒で分解する。

【効果】 有機系ハロゲン化合物の分解効率が向上する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス化した有機系ハロゲン化合物を空気・窒素気下にて水蒸気を添加し、固体酸触媒で分解することを特徴とする有機系ハロゲン化合物の分解方法

【請求項2】 活性成分と多孔質担体から構成される分解触媒を用いて液相の有機系ハロゲン化合物を分解する方法において、前記活性成分は白金、パラジウム、銅、マンガン、ニッケル、コバルト、クロムのうち少なくとも1種以上であり、前記担体は活性炭であることを特徴とする有機系ハロゲン化合物の分解方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、トリクロロエチレン、P.C.B等の有機系ハロゲン化合物を分解して無害化する有機系ハロゲン化合物の分解方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、化学工業の分野で有機系ハロゲン化合物が広く使用されるようになり、これに伴って、塩素化合物であるトリクロロエチレンやP.C.Bの毒性が明らかになってきた。また、フッ素化合物であるフロンは、人体には無害であるが、オゾン層を破壊し、地球環境を悪化させることが明らかになってきた。

【0003】 そこで、有機系ハロゲン化合物の分解無害化方法が種々検討されており、従来より、ガス化した有機系ハロゲン化合物の分解方法として高温燃焼法、触媒燃焼法、水素化分解法、電子線分解法、ナトリウム分解法、及び光触媒分解法等の研究が進められている。このうち、高温燃焼法は分解効率が低く多大なエネルギーの供給を必要とするため、装置が大きくなり運転コストが大きくなるという欠点がある。また、触媒燃焼法は高温燃焼法にくらべ、分解効率も高く必要エネルギーも少なくて済むため経済性は高いが、分解生成時に発生するハロゲン化合物により触媒が急速に劣化するという問題点が解決されていない。

【0004】 水素化分解法は高温燃焼法と同様に分解効率も低く必要エネルギーも大きい。また発生するハロゲン化合物により装置が腐食する危険性も他の方法よりも大きいという欠点がある。電子線分解法は分解効率が最も低いこの方法だけでは完全に分解することは困難である。ナトリウム分解法は分解効率は高いがナトリウム取扱い上の安全対策が大型化してしまうという欠点がある。

【0005】 一方、有機系ハロゲン化合物を液相で分解する方法としては、従来より触媒法、電子線法、ナトリウム分解法等の開発が進められている。このうち、触媒法は操作も簡単に必要エネルギーも少なくて済むため経済性は高いが、液相の酸率濃度が低いため分解能が低く、さらに、分解生成時に発生するハロゲン化合物により触媒が急速に劣化する問題点がある。紫外線などを利用する電子線分解法も分解能は低いこの方法だけでは定

2

完全に分解することは困難であり、装置が大型化する欠点がある。また発生するハロゲン化合物により装置が腐食する危険性も他の方法より大きい。ナトリウム分解法は分解能は高いがナトリウムを多量に消費するため経済性に欠けるとともに、取扱い上の安全対策が大型化する欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このように、従来における有機系ハロゲン化合物の分解無害化方法では、気相においても液相においても種々の問題があり、まだ実用段階まで完成した技術は存在しない。そこで、有効な有機系ハロゲン化合物の分解方法の開発が望まれていた。

【0007】 この発明はこのような従来の課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、有機系ハロゲン化合物を効率的に分解・無害化し得る有機系ハロゲン化合物の分解方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本願第1の発明は、ガス化した有機系ハロゲン化合物を空気・窒素気下にて水蒸気を添加し、固体酸触媒で分解することが特徴である。

【0009】 また、本願第2の発明は、活性成分と多孔質担体から構成される分解触媒を用いて液相の有機系ハロゲン化合物を分解する方法において、前記活性成分は白金、パラジウム、銅、マンガン、ニッケル、コバルト、クロムのうち少なくとも1種以上であり、前記担体は活性炭であることを特徴とする。

【0010】

【実施例】 以下、本発明の第1実施例を説明する。発明者らは本願第1の発明に関し、ガス化された有機系ハロゲン化合物の分解方法の中で最も効率向上が期待できる触媒法について鋭意研究を重ね、水素化分解と酸化分解を組み合わせた方法について検討した結果、ガス化した有機系ハロゲン化合物を空気・窒素気下にて水蒸気を添加し固体触媒で分解することで、有機系ハロゲン化合物を効率的に分解し得ることを確認するに至った。以下、これを具体的に説明する。

【0011】 酸化分解のためには、酸素が必要であり、その量は有機系ハロゲン化合物を完全に酸化する分だけ必要である。これは、空気・窒素気下で良い。また、酸素量が多くなると副生成物ができ易くなる傾向があるが、空気では問題とならない。

【0012】 また、水素化分解のために水蒸気が必要であり、その量は、有機系ハロゲン化合物のハロゲンを完全に水素化するために必要な水素量の0.5倍～5倍程度である。この量は有機系ハロゲン化合物の種類や処理温度等により変化する。

【0013】 水素量が多くなると、活性が低下するとともに、生成ハロゲンによる被毒のため触媒の耐久性が低下し、また、多すぎると触媒表面に水蒸気が吸着して活

50

性が低下する。水蒸気源としては水分を含むものであれば種類を問わないが、できるだけ不純物の少ない物が望ましい。供給方法としてはキャリアガスで水分を搬送する方法が一般的であるが、液体状の水分をキャリアガス中に直接供給することもできる。さらに、触媒活性を制御するために水分量を制御できることが必要である。

【0014】また、固体酸触媒は、酸性点に水分子が吸着してブランスゲッド酸型の活性を發揮し、有機系ハロゲン化合物からハロゲンを引き抜き、水素化分解する働きを呈する。この機能は、酸化物を複合化させ、酸点の強度と数を増やすことにより向上させることができる。このとき、固体酸触媒としては、シリカ-チタニア、チタニア-アルコニア等が望ましい。

【0015】そして、固体酸触媒は、水素化分解した化合物を酸化分解して炭酸ガスと水まで分解する。この機能は、活性成分として白金や銅等を添加することにより向上させることができる。また、添加する量は固体酸触媒に対する被覆率が10～50%であることが望ましい。10%以下では活性向上が顕著でない。また、50%以上では、固体酸触媒の被覆により活性が低下してしまう。

【0016】次に、固体酸触媒による反応を図2、図3に基づいて説明する。図2は、固体酸触媒としてシリカを用いた際の反応例であり、トリクロロエチレンの塩素C1が吸着され、水素と結合して脱離する反応を示している。

【0017】図3は反応式であり、トリクロロエチレンが脱水素化されてジクロロエチレンとなり、更に脱塩素化されて塩化ビニルとなる。そして、この塩化ビニルが更に脱塩素化されてエチレンとなり、これが酸化されて、二酸化炭素と水になる。つまり、有毒であったトリクロロエチレンが無害化されるのである。

【0018】次に、実際に有機系ハロゲン化合物を分解する処理について説明する。図1は、このような分解装置の一実施例を示す構成図である。

【0019】図示のように、この分解装置は、3系統の*

* 入力管を有しており、それぞれから空気、酸素、水が供給されるようになっている。このうち、空気の供給管は、バルブ1を介して2系統に分岐しており、このうち一方は流量コントローラ6を介して予熱槽11の入力管10に接続されている。また、他方はバルブ2を介してバブリング槽5に導かれ、該バブリング槽5を通過した空気は流量計7を介して、やはり予熱槽11の入力管10に導かれている。

【0020】また、酸素はバルブ3、流量計8を介して入力管10に導かれ、水はバルブ4、流量コントローラ9を介して入力管10に導かれている。

【0021】予熱槽11は、供給された混合ガスを予熱するものであり、予熱後の混合ガスは触媒槽12、冷却器13を介して排ガス処理設備へと導かれる。

【0022】以下、上述の分解装置を用いて実際に有機系ハロゲン化合物を分解した結果について説明する。

【0023】まず、第1の例として、有機系ハロゲン化合物としてトリクロロエチレンをバブリング槽5に入れ、キャリア用空気でバブリングしてトリクロロエチレンを含むガスを作った。そして、そのガスに水分を加え、混合されたガス（流量5 l/分、トリクロロエチレン濃度1000 ppm）を予熱槽11で200℃に加熱し、触媒槽5に供給した。触媒槽の中にはシリカ触媒を充填し、触媒槽から排出されたガスは冷却後排ガス処理装置で処理した。そして、触媒評価のために触媒槽の入り口・出口でガス濃度を測定し分解率を試算したところ、出口ガス中のトリクロロエチレン濃度は1 ppm未満であり、分解率99.9%であった。

【0024】そして、同様に、有機系ハロゲン化合物の種類や水分量や触媒の種類（活性成分添加量は全て約10%）を変えて同様の試験を行い、非ガス中の濃度を測定し、分解率を試算した。その結果は次の表1に示す通りであり、フレオン、トリクロロエチレン、PCBとも濃度はすべて1 ppm未満であった。

【0025】

【表1】

実施例 番 号	ハロゲン化合物名	水蒸気 添加量	触 媒 名	排ガス濃度 (ppm)
1	トリクロロエチレン	1.0	シリカ	<1
2	トリクロロエチレン	2.0	シリカ	<1
3	トリクロロエチレン	5.0	シリカ	<1
4	トリクロロエチレン	0.5	シリカ	<1
5	トリクロロエチレン	2.0	チタニア	<1
6	トリクロロエチレン	2.0	ジルコニア	<1
7	トリクロロエチレン	2.0	シリカ-チタニア	<1
8	トリクロロエチレン	2.0	チタニア-ジルコニア	<1
9	トリクロロエチレン	2.0	白金-シリカ	<1
10	トリクロロエチレン	2.0	パラジウム/シリカ	<1
11	トリクロロエチレン	2.0	クロム-シリカ	<1
12	トリクロロエチレン	2.0	銅/シリカ	<1
13	トリクロロエチレン	2.0	コバルト/シリカ	<1
14	トリクロロエチレン	2.0	マンガン/シリカ	<1
15	トリクロロエチレン	2.0	白金-銅/シリカ	<1
16	トリクロロエチレン	2.0	パラジウム-銅/シリカ	<1
17	トリクロロエチレン	2.0	クロム-コバルト/シリカ	<1
18	トリクロロエチレン	2.0	コバルト-銅/シリカ	<1
19	トリクロロエチレン	2.0	クロム-銅/シリカ	<1
20	トリクロロエチレン	2.0	クロム-銅/シリカ-チタニア	<1
21	トリクロロエチレン	2.0	クロム-銅/チタニア-ジルコニア	<1
22	クロロフロロカーボン (フロン13)	2.0	シリカ	<1
23	クロロフロロカーボン (フロン13)	5.0	シリカ	<1
24	クロロフロロカーボン (フロン13)	2.0	チタニア-ジルコニア	<1
25	クロロフロロカーボン (フロン13)	2.0	クロム-銅/チタニア-ジルコニア	<1
26	クロロフロロカーボン (フロン113)	2.0	銅/シリカ	<1
27	クロロフロロカーボン (フロン113)	2.0	クロム-銅/チタニア-ジルコニア	<1
28	PCB	2.0	シリカ	<1
29	PCB	2.0	チタニア-ジルコニア	<1
30	PCB	2.0	銅/シリカ	<1
31	PCB	2.0	クロム-銅/チタニア-ジルコニア	<1

一方、表1に示した結果と比較するために、本発明方法 * た
を用いないときの排ガス中の各ハロゲン化合物の濃度を 【0.026】
測定したところ、次の表2に示す如くの結果が得られ * 【表2】

比較例 番号	ハロゲン化合物名	水蒸気 添加量	触 媒 名	排ガス濃度 (ppm)
1	トリクロロエチレン	0.0	なし	1000
2	トリクロロエチレン	2.0	なし	1000
3	トリクロロエチレン	5.0	なし	1000
4	トリクロロエチレン	0.0	シリカ	100
5	トリクロロエチレン	0.2	シリカ	50
6	トリクロロエチレン	10.0	シリカ	50
7	トリクロロエチレン	0.0	クロム—銅/チタニア—ジルコニア	70
8	トリクロロエチレン	0.2	クロム—銅/チタニア—ジルコニア	30
9	トリクロロエチレン	10.0	クロム—銅/チタニア—ジルコニア	20
10	トリクロロエチレン	2.0	アルミナ	200
11	トリクロロエチレン	2.0	マグネシア	100
12	トリクロロエチレン	2.0	カルシア	100
13	トリクロロエチレン	2.0	ニッケル/シリカ	5
14	トリクロロエチレン	2.0	鉄/シリカ	10
15	クロロフロロカーボン (フロン13)	0.0	なし	1000
16	クロロフロロカーボン (フロン13)	2.0	なし	1000
17	クロロフロロカーボン (フロン13)	0.0	シリカ	100
18	クロロフロロカーボン (フロン13)	10.0	シリカ	50
19	クロロフロロカーボン (フロン13)	0.0	クロム—銅/チタニア—ジルコニア	80
20	クロロフロロカーボン (フロン13)	10.0	クロム—銅/チタニア—ジルコニア	30
21	クロロフロロカーボン (フロン13)	2.0	アルミナ	300
22	クロロフロロカーボン (フロン13)	2.0	マグネシア	150
23	クロロフロロカーボン (フロン13)	2.0	カルシア	100
24	クロロフロロカーボン (フロン13)	2.0	ニッケル—シリカ	10
25	クロロフロロカーボン (フロン13)	2.0	鉄/シリカ	15
26	PCB	0.0	シリカ	200
27	PCB	0.0	クロム—銅/チタニア—ジルコニア	100
28	PCB	2.0	アルミナ	500
29	PCB	2.0	マグネシア	200

表1、表2を比較して明らかなように、本発明方法を用いた場合の有機系ハロゲン化合物の分解効率に著しく高いことが理解できる。

【0027】このようにして、第1実施例では、ガス化した有機系ハロゲン化合物を空気雰囲気下で、ハロゲンを水素化するのに必要な水素量の0.5倍の水蒸気を添加した後、固体酸触媒で分解している。従って、有機系ハロゲン化合物を効率良く分解し無害化することができる。40

【0028】次に、本発明の第2実施例について説明する。発明者らは本願第2の発明に関し、有機ハロゲン化合物を液相で分解する方法の中で最も効率向上が期待できる触媒法について鋭意研究を重ね、酸素濃度1.0%以下の液相で酸化分解反応を行わせて無害化する方法について検討した結果、本願第2の発明を完成するに至った。以下これを具体的に説明する。

【0029】分解触媒を構成する活性成分は酸化分解の機能を有し、なかでも白金、ハジウム、銅、マンガン、50

が良好である。また、多孔質な活性炭担体による活性向上の理由は活性炭表面が液相成分をはじくため、表面の一部に気相が残存し、反応も気相で行われるためと考えられる。

【0030】また、炭素質担体にテフロン粒子を分散させることにより活性が向上する。この理由は、テフロン粒子の混入により炭素質担体の撥水性を向上させるものと考えられる。テフロン粒子の混入方法は機械的に混ぜ合わせるだけで効果が発現するため特に問わないができるだけ微細に分散させることが望ましい。その量も重量比で1%から効果を発揮し10%で最大値を示しさらに量を増やすとその効果はなだらかに低下するため、10%程度加えることが望ましいといえる。

【0031】なお、この触媒は気体の有機ハロゲン化合物でも水蒸気を多量に含む場合には効果を発揮することが確かめられている。

【0032】次に、実際に有機ハロゲン化合物を液相で分解する処理について説明する。図4は有機ハロゲン化

化合物を液相で分解する際の分解装置を示す模式図である。図示のように、この分解装置は液相の有機ハロゲン化合物と触媒とを注入して反応させる反応槽22と、触媒を蓄える触媒槽25と、反応槽22中の水溶液を循環させるためのポンプ24と、反応槽22及び触媒槽25をそれぞれ加熱するヒータ23、26と、注入用バルブ27と排出用バルブ28から構成されている。

【0033】このように構成された装置を使用し、いま、第1の例として、有機ハロゲン化合物としてトリクロロエチレンを1000ppm含む水溶液1000cc(21)を内容積1000ccの反応槽22に入れヒータ23で150℃に加熱しながら、ポンプ24で水溶液を100cc/minの速度で循環させ触媒槽25を通過させることによりトリクロロエチレンを分解させた。触媒槽は80セルのハニカム形状をした白金担持炭素質触媒で構成されその大きさは直径2cm厚み5cm容積60ccである。流通直後から分解は始まり30分*

後には100%分解した。反応後の水溶液は強い酸性を示したがその他の成分も検出されなかった。また、第2の例として触媒をテフロン粒子混入の白金担持炭素質触媒に変えた以外は同じ手段でトリクロロエチレンを分解させた。流通直後から分解は始まり第1の例に比べて早い速度で分解が進行し25分後には100%分解した。反応後の水溶液も第1の例と同様に強い酸性を示したがその他の成分も検出されなかった。

【0034】更に、第3～第26の例として有機ハロゲン化合物の種類や溶媒の種類や加熱温度や触媒の種類を変えて同様の試験を行い、30分後の液中の有機ハロゲン化合物の濃度を測定し分解率を試算した。その結果分解率はすべて90%以上であった。その結果は次の表3に示す通りである。

【0035】

【表3】

実施例	対象	濃度(ppm)	温度(℃)	触媒	テフロン量(%)	分解率(%)
1	トリクロロエチレン	1000	150	Pt/C	0	100
2	トリクロロエチレン	1000	150	Pt/C	10	100
3	トリクロロエチレン	1000	150	Pd/C	0	100
4	トリクロロエチレン	1000	150	Cu/C	0	100
5	トリクロロエチレン	1000	150	Mn/C	0	100
6	トリクロロエチレン	1000	150	Ni/C	0	95
7	トリクロロエチレン	1000	150	Co/C	0	95
8	トリクロロエチレン	1000	150	Cr/C	0	90
9	トリクロロエチレン	1000	100	Pt/C	10	100
10	トリクロロエチレン	1000	100	Pt/C	5	100
11	トリクロロエチレン	1000	100	Pt/C	2	95
12	トリクロロエチレン	1000	100	Pt/C	1	90
13	トリクロロエチレン	1000	100	Pt/C	20	95
14	トリクロロエチレン	1000	100	Pt/C	10	100
15	トリクロロエチレン	1000	100	Pt/C	10	90
16	トリクロロエチレン	1000	100	Pt/C	10	100
17	トリクロロエチレン	500	100	Pt/C	10	100
18	トリクロロエチレン	100	100	Pt/C	10	100
19	トリクロロエタン	1000	100	Pt/C	10	100
20	フロン-11	1000	100	Pt/C	10	100
21	フロン-13	1000	100	Pt/C	10	100
22	フロン-113	1000	100	Pt/C	10	100
23	フロン-21	1000	100	Pt/C	10	100
24	PCB-300	1000	100	Pt/C	10	100
25	PCB-500	1000	100	Pt/C	10	100
26	PCB-700	1000	100	Pt/C	10	100

また、図4に示した装置を用いて、前述した各実施例と比較するために、有機ハロゲン化合物の種類や溶媒の種

類や加熱温度や触媒の種類を特許請求範囲外にして同様の試験を行い、30分後の液中の有機ハロゲン化合物の

濃度を測定し分解率を試算した。分解率はすべて80% * 【0036】

以下であり、その結果は表4に示すとおりであった。 * 【表4】

比較例	対 象	濃度 (ppm)	温度 (°C)	触 媒	テフロン量 (%)	分解率 (%)
1	トリクロロエチレン	1000	150	Pt/ Al ₂ O ₃	0	50
2	トリクロロエチレン	1000	150	Pt/ Al ₂ O ₃	0	40
3	トリクロロエチレン	1000	150	Pt/ Al ₂ O ₃	0	30
4	トリクロロエチレン	1000	150	Pt/ Al ₂ O ₃	0	30
5	トリクロロエチレン	1000	150	Pt/ Ti O ₂	0	50
6	トリクロロエチレン	1000	150	Pt/ Si O ₂	0	50
7	トリクロロエチレン	1000	150	Pt/ Zr O ₂	0	45
8	トリクロロエチレン	1000	150	Pt/ Zr O ₂	10	55
9	トリクロロエチレン	1000	200	Pt/ Al ₂ O ₃	10	60
10	トリクロロエチレン	1000	250	Pt/ Al ₂ O ₃	10	80
11	トリクロロエチレン	100	150	Pt/ Al ₂ O ₃	10	50
12	トリクロロエチレン	1000	40	Pt/ C	10	40
13	フロン-11	1000	150	Pt/ Al ₂ O ₃	10	55
14	フロン-113	1000	150	Pt/ Al ₂ O ₃	10	55
15	PCB-300	1000	150	Pt/ Al ₂ O ₃	10	50

そして、表3、表4を比較して明らかなように、本発明を用いた場合の有機ハロゲン化合物の分解効率は高いことが理解できる。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本願第1の発明では、ガス化した有機系ハロゲン化合物を空気雰囲気下にて水蒸気を添加し、これを固体酸触媒にて分解している。そして、添加する水蒸気量は、当該有機系ハロゲンを完全に水素化するのに必要な水素量の0.5～5倍とし、その結果、有機系ハロゲン化合物を効率良く分解することができるようになり、経済的に優れその工業的価値は極めて大きい。また、本願第2の発明では触媒を構成する活性成分を白金、パラジウム、銅、マンガン、ニッケル、コバルト、クロムのうち少なくとも1種とし、担体を活性炭としている。従って、有機ハロゲン化合物を液相にて効率良く分解・無害化することができるようになる。

※【図面の簡単な説明】

【図1】本願第1の発明に係わる有機ハロゲン化合物の分解装置を示す構成図である。

【図2】固体酸触媒の反応を示す説明図である。

【図3】トリクロロエチレンを分解する際の反応図である。

【図4】本願第2の発明に係わる有機ハロゲン化合物の分解装置を示す構成図である。

【符号の説明】

5 バブリング槽

11 予熱槽

12 触媒槽

13 冷却器

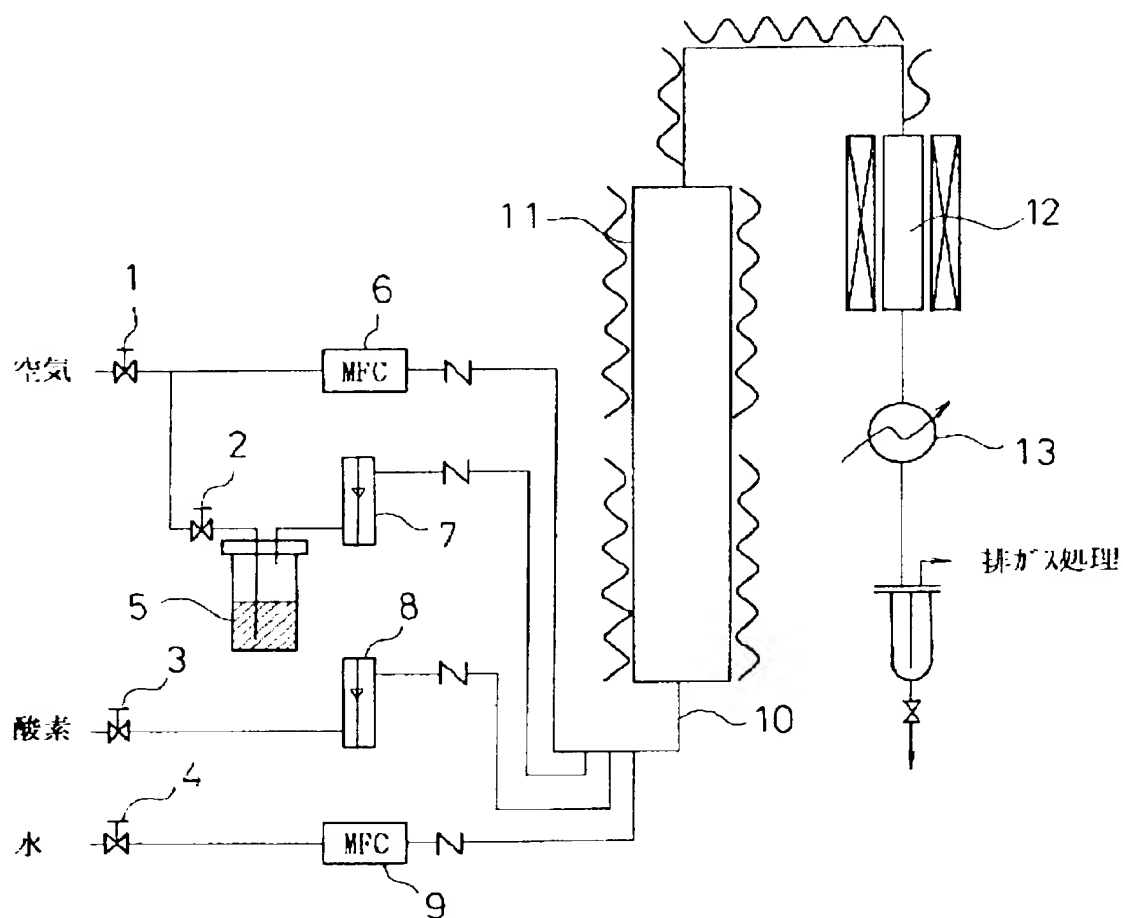
21 水溶液

22 反応槽

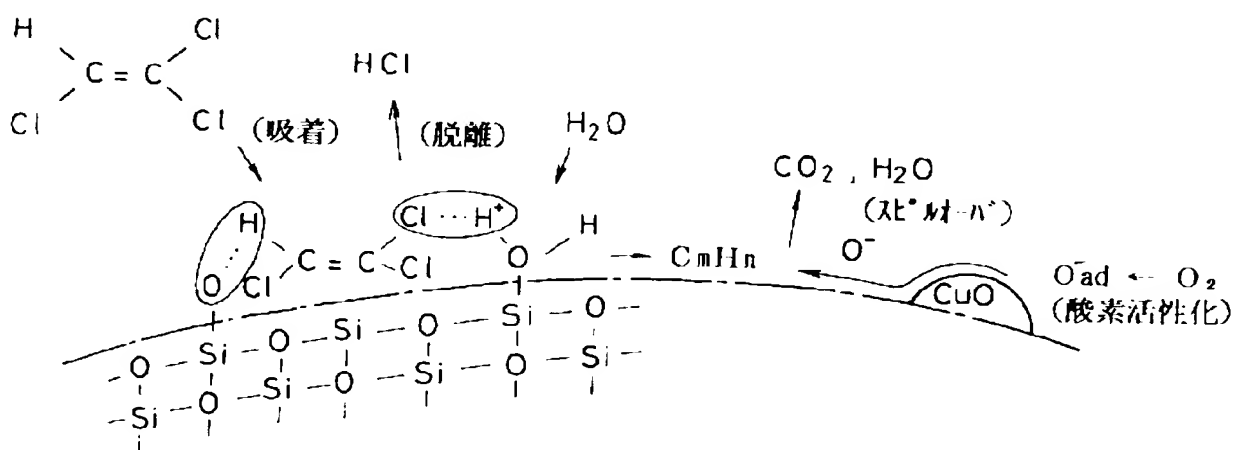
24 ポンプ

25 触媒槽

【図1】

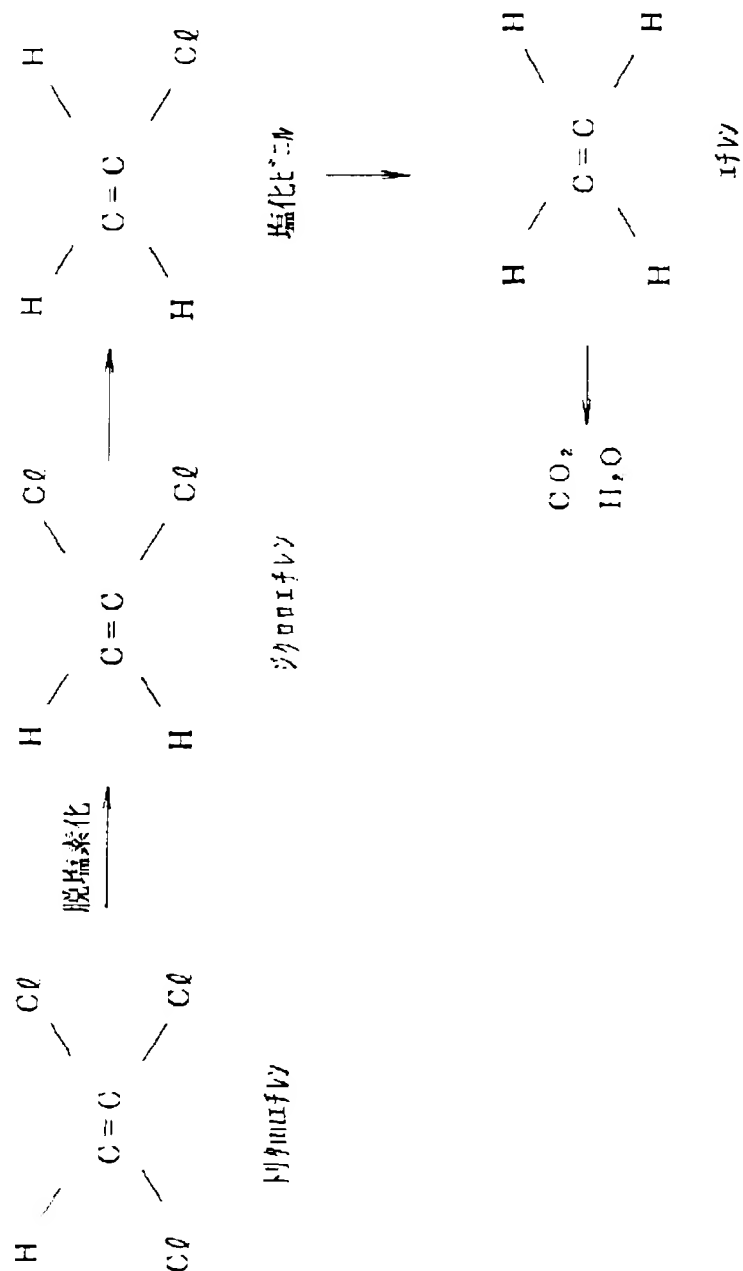


【図2】

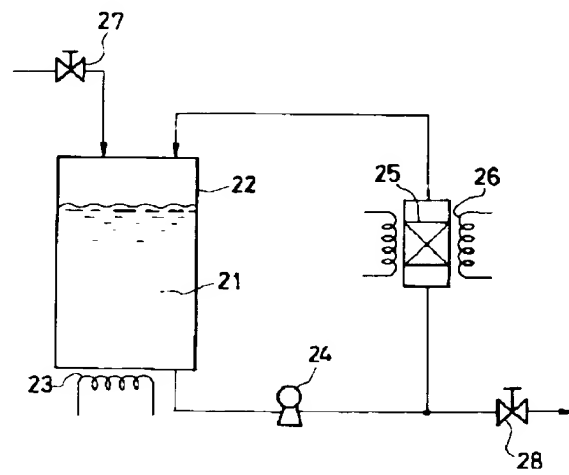


固体酸触媒の表面

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

B 0 1 J 23/72

23/74

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8017-4G

3 1 1 A 8017-4G

3 2 1 A 8017-4G